

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-251108
 (43)Date of publication of application : 17.09.1999

(51)Int.CL

H01C 7/04

(21)Application number : 10-047838

(71)Applicant : NIPPON SOKEN INC
DENSO CORP

(22)Date of filing : 27.02.1998

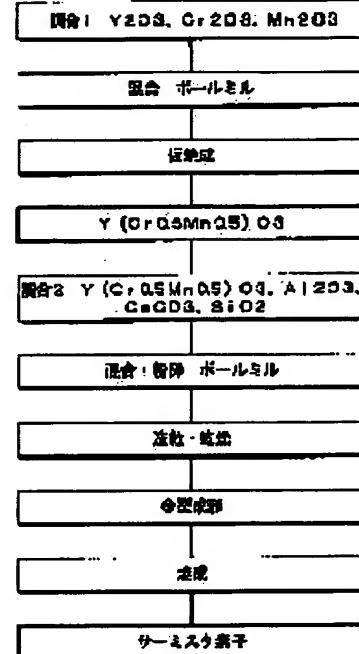
(72)Inventor : YAMADA MASANORI
OGATA IPPEI
KUZUOKA KAORU

(54) THERMISTOR ELEMENT AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermistor element the changes in the resistance value of which is small, even when the element has heat history between the room temperature and 1,000° C and which has stable characteristics and a resistance value between 50 and 100kΩ in a temperature range from the room temperature to 1,000° C.

SOLUTION: The element section of a thermistor element is composed of a mixed sintered body $aY(Cr0.5Mn0.5)O_3.bAl_2O_3$ of a perovskite type compound Y $(Cr0.5Mn0.5)O_3$ and Al $2O_3$ or a mixed sintered body $aY(Cr0.5Mn0.5)O_3.b(Y_2O_3+Al_2O_3)$ of the compound Y $(Cr0.5Mn0.5)O_3$, Y $2O_3$, and Al $2O_3$. In the compound, the molar fractions (a) and (b) are set to satisfy the relations, $0.05 \leq a < 1.0$, $0 < b \leq 0.95$, and $a+b=1$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3362659

[Date of registration] 25.10.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-251108

(43)公開日 平成11年(1999)9月17日

(51)Int.Cl.
H 01 C 7/04

識別記号

F I
H 01 C 7/04

審査請求 未請求 請求項の数17 OL (全 18 頁)

(21)出願番号 特願平10-47838
(22)出願日 平成10年(1998)2月27日(71)出願人 000004695
株式会社日本自動車部品総合研究所
愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地
(71)出願人 000004260
株式会社デンソー
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
(72)発明者 山田 正徳
愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会
社日本自動車部品総合研究所内
(72)発明者 緒方 逸平
愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会
社日本自動車部品総合研究所内
(74)代理人 弁理士 伊藤 洋二 (外1名)

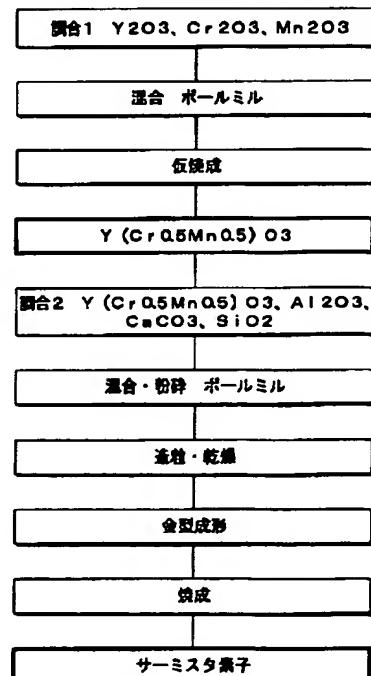
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 サーミスタ素子およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 室温～1000°Cの熱履歴等においても抵抗値の変化が小さく安定した特性を有し、室温～1000°Cの温度範囲において抵抗値を50Ω～100kΩとしたサーミスタ素子を得る。

【解決手段】 サーミスタ素子1の素子部1.3は、ペロブスカイト系化合物であるY_{(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃}とAl₂O₃との混合焼結体a Y_{(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃} + b Al₂O₃、もしくは、Y_{(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃}とY₂O₃とAl₂O₃との混合焼結体a Y_{(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃} + b (Y₂O₃ + Al₂O₃)から構成される。ここでモル分率aおよびbは、0.05≤a<1.0、0<b≤0.95、a+b=1の関係にある。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成物(M1M2)O_xにおいて、M1は元素周期律表第2A族及びLaを除く第3A族の元素から選択される少なくとも1種以上の元素であり、M2は元素周期律表第2B族、第3B族、第4A族、第5A族、第6A族、第7A族及び第8族の元素から選択される少なくとも1種以上の元素であり、

前記(M1M2)O_xとAl₂O₃との混合焼結体(M1M2)O_x·Al₂O₃からなるサーミスタ素子。

【請求項2】 前記(M1M2)O_xのモル分率をa、前記Al₂O₃のモル分率をbとし、これらモル分率aおよびbが、0.05≤a<1.0、0<b≤0.95、a+b=1の関係を満足することを特徴とする請求項1に記載のサーミスタ素子。

【請求項3】 組成物(M1M2)O_xにおいて、M1は元素周期律表第2A族及びLaを除く第3A族の元素から選択される少なくとも1種以上の元素であり、M2は元素周期律表第2B族、第3B族、第4A族、第5A族、第6A族、第7A族及び第8族の元素から選択される少なくとも1種以上の元素であり、

前記(M1M2)O_xとY₂O₃とAl₂O₃との混合焼結体(M1M2)O_x·Y₂O₃·Al₂O₃からなるサーミスタ素子。

【請求項4】 前記(M1M2)O_xのモル分率をa、前記Y₂O₃と前記Al₂O₃とを合計したモル分率をbとし、これらモル分率aおよびbが、0.05≤a<1.0、0<b≤0.95、a+b=1の関係を満足することを特徴とする請求項3に記載のサーミスタ素子。

【請求項5】 前記M1は、Y、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Yb、Mg、Ca、Sr、Ba、Scから選択する1種以上の元素であり、前記M2は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Al、Ga、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wから選択する1種以上の元素であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1つに記載のサーミスタ素子。

【請求項6】 前記M1はY、前記M2はCrとMnであり、前記(M1M2)O_xはY(CrMn)O_xであることを特徴とする請求項5に記載のサーミスタ素子。

【請求項7】 CaO、CaCO₃、およびCaSiO₃のうち少なくとも1種とSiO₂とからなる焼結助剤が含有されていることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1つに記載のサーミスタ素子。

【請求項8】 請求項1ないし7のいずれか1つのサーミスタ素子を有することを特徴とする温度センサ。

【請求項9】 請求項1または2に記載のサーミスタ素子を製造する製造方法において、

仮焼成により前記Al₂O₃よりも平均粒径が大きい前記(M1M2)O_xを得て、

この(M1M2)O_xと前記Al₂O₃とを混合して粉

碎し、粉碎後におけるこの混合物の平均粒径を混合前の前記Al₂O₃の平均粒径以下とした後、所定形状に成形、焼成することを特徴とするサーミスタ素子の製造方法。

【請求項10】 請求項1または2に記載のサーミスタ素子を製造する製造方法において、

前記M2の原料を前記M1の原料と共に混合して粉碎し、粉碎後におけるこの混合粉碎物の平均粒径を混合前の前記M1の原料の平均粒径以下でかつ0.5μm以下とした後に、仮焼成により前記(M1M2)O_xを得て、

前記仮焼成により得られた前記(M1M2)O_xと前記Al₂O₃とを混合した後、所定形状に成形、焼成することを特徴とするサーミスタ素子の製造方法。

【請求項11】 前記仮焼成により得られた前記(M1M2)O_xと前記Al₂O₃とを混合して粉碎し、粉碎後におけるこの混合物の平均粒径を混合前の前記Al₂O₃の平均粒径以下とした後、所定形状に成形、焼成することを特徴とする請求項10に記載のサーミスタ素子の製造方法。

【請求項12】 請求項3に記載のサーミスタ素子を製造する製造方法において、

仮焼成により前記Al₂O₃よりも平均粒径が大きい前記(M1M2)O_xを得て、

この(M1M2)O_xと前記Y₂O₃と前記Al₂O₃とを混合して粉碎し、粉碎後におけるこの混合物の平均粒径を混合前の前記Y₂O₃および前記Al₂O₃の平均粒径以下とした後、所定形状に成形、焼成することを特徴とするサーミスタ素子の製造方法。

【請求項13】 請求項3に記載のサーミスタ素子を製造する製造方法において、

前記M2の原料を前記M1の原料と共に混合して粉碎し、粉碎後におけるこの混合粉碎物の平均粒径を混合前の前記M1の原料の平均粒径以下でかつ0.5μm以下とした後に、仮焼成により前記(M1M2)O_xを得て、

前記仮焼成により得られた前記(M1M2)O_xと前記Y₂O₃と前記Al₂O₃とを混合した後、所定形状に成形、焼成することを特徴とするサーミスタ素子の製造方法。

【請求項14】 前記仮焼成により得られた前記(M1M2)O_xと前記Y₂O₃と前記Al₂O₃とを混合して粉碎し、粉碎後におけるこの混合物の平均粒径を混合前の前記Y₂O₃および前記Al₂O₃の平均粒径以下とした後、所定形状に成形、焼成することを特徴とする請求項13に記載のサーミスタ素子の製造方法。

【請求項15】 請求項3に記載のサーミスタ素子を製造する製造方法において、

前記M1の原料として少なくともY₂O₃を含むものを用い、

bis(dimethylthiocarbamoyl)disulfide (common name: thiram, melting point: 155 to 156°C), N-(2,3-dichloro-4-hydroxyphenyl)-1-methylcyclohexanecarboxamide (common name: fenhexamid, melting point: 153°C), manganese ethylenebis(dithiocarbamate) (polymeric) complex with zinc salt (common name: mancozeb, melting point: 192°C or above), 3-(3,5-dichlorophenyl)-N-isopropyl-2,4-dioxoimidazolidine-1-carboxamide (common name: iprodione, melting point: 134°C), 3'-isopropoxy-*o*-toluanilide (common name: mepronil, melting point: 92 to 93°C) (1RS, 2RS, 5RS; 1RS, 2RS, 5RS)-2-(4-chlorobenzyl)-5-isopropyl-1-(1H-1,2,4-triazole-1-ylmethyl)cyclopentanol (common name: ipconazole, melting point: 91 to 119°C), and the like.

族、第4A族、第5A族、第6A族、第7A族及び第8族の元素から選択される少なくとも1種以上の元素である)が好ましいことを実験的に見いたした。

【0009】ここで、Laは吸湿性が高く、大気中の水分と反応して不安定な水酸化物を作りサーミスタ素子を破壊する等の問題があるため、M2として用いない。一方、混合する相手方の材料としては、検討の結果、比較的高い抵抗値を有し且つサーミスタ材料の抵抗値を安定化するAl₂O₃ (酸化アルミニウム) が好ましいことを実験的に見いたした。

【0010】請求項1記載の発明は、上記(M1M2)O₃とAl₂O₃を混合焼結して混合焼結体(M1M2)O₃·Al₂O₃からなるサーミスタ素子としたものである。このサーミスタ素子を温度センサに組み込んで素子の抵抗値特性を調査したところ、室温~1000°Cの熱履歴等においても抵抗値の変化が数%と小さく安定であり、室温~1000°Cの温度域において、抵抗値は5Ω~100kΩであることが確認できた。

【0011】よって、請求項1記載の発明においては、室温~1000°Cの高温域にわたって温度を検知可能で、室温~1000°Cの熱履歴等においても抵抗値の変化が小さく安定した特性を持つサーミスタ素子、いわゆるワイドレンジ型サーミスタ素子を提供することができる。また、本発明者等の検討によれば、上記のペロブスカイト系化合物(M1M2)O₃における各元素は、請求項5記載の発明のように、M1は、Y、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Yb、Mg、Ca、Sr、Ba、Scから選択する1種以上の元素であり、M2は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Al、Ga、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wから選択する1種以上の元素であることが実用上好ましい。

【0012】さらに、(M1M2)O₃とAl₂O₃との混合比について検討を進めた結果、その混合比が所定範囲であれば、すなわち、請求項2記載の発明のように、上記の(M1M2)O₃のモル分率をa、上記のAl₂O₃のモル分率をbとした場合、これらのモル分率aおよびbが、0.05≤a<1.0、0<b≤0.95、a+b=1の関係にあれば、より確実に請求項1記載の発明の効果を達成できることがわかった。

【0013】また、このように広い範囲でモル分率をえることができるので、(M1M2)O₃とAl₂O₃との両者を適宜混合、焼成することにより、抵抗値、抵抗温度係数を広い範囲で種々制御できる。また、上記混合焼結体(M1M2)O₃·Al₂O₃において、(M1M2)O₃の相手としてAl₂O₃とともにY₂O₃ (酸化イットリウム) を含むものであってもよいことが、実験的にわかった。

【0014】請求項3記載の発明は、この知見に基づいてなされたものであり、混合焼結体(M1M2)O₃·

Y₂O₃·Al₂O₃からなるサーミスタ素子を提供する。本発明によれば、請求項1記載のサーミスタ素子と同様の効果を実現できる。そして、(M1M2)O₃のモル分率a及びY₂O₃とAl₂O₃とを合計したモル分率をbが、請求項4記載の所定関係を満足すれば、より確実に請求項3記載の発明の効果を達成できることがわかった。

【0015】また、焼結体においては、各粒子の焼結性等を向上させるために焼結助剤を添加するが、種々の焼結助剤について実験検討の結果、請求項1~請求項5記載の混合焼結体については、請求項7記載の発明のように、CaO、CaCO₃、およびCaSiO₃のうち少なくとも1種とSiO₂とからなる焼結助剤を用いることが好ましいことがわかった。それによって、焼結密度等に優れたワイドレンジ型サーミスタ素子が得られる。

【0016】ところで、実験を進めていくうちに、上記混合焼結体(M1M2)O₃·Al₂O₃および混合焼結体(M1M2)O₃·Y₂O₃·Al₂O₃ (以下、両混合焼結体をまとめて混合焼結体という) からなるサーミスタ素子を用いた温度センサにおいて、作製したセンサとの検出温度精度が、室温~1000°Cの温度域で±20~30°Cのレベルにばらつくことがわかった。

【0017】ここで、これら混合焼結体は、通常M1やM2の酸化物を仮焼成して(M1M2)O₃を得た(第1の調製工程)後、Al₂O₃、あるいはY₂O₃およびAl₂O₃ (以下、Al₂O₃等と略す)と混合して成形焼成する(第2の調製工程)ことで得られる。なお、混合焼結体(M1M2)O₃·Y₂O₃·Al₂O₃においてM1にYが含まれる場合には、第1の調製工程にて予めM1の原料としてのY₂O₃を過剰に加えて、仮焼成により(M1M2)O₃の代わりに(M1M2)O₃·Y₂O₃を得てもよい。この場合、第2の調製工程にて、最終的に所望組成比の混合焼結体となるように、仮焼成により得られた(M1M2)O₃·Y₂O₃に適宜Al₂O₃等を混合する。

【0018】ここにおいて、よりいっそうの温度精度の向上(センサ毎の検出温度精度ばらつき低減)という面から、調合、成形、焼成条件等、サーミスタ素子の製造工程における各条件について調査を進めた。その結果、まず、上記温度精度のばらつきは、仮焼成により得られる(M1M2)O₃または(M1M2)O₃·Y₂O₃ (以下、仮焼成体といふ)の平均粒径がAl₂O₃等の平均粒径よりも大きく、両者が均一に混合せず混合焼結体の組成がばらつき、結果として、サーミスタ素子の抵抗がばらつくことに起因することがわかった。よって、焼結前の混合状態において、仮焼成体の平均粒径をAl₂O₃等の平均粒径と同等とすれば、組成の均一混合が実現できると考え検討を行った。

【0019】その結果、請求項9、請求項12及び請求項15記載の発明のように、仮焼成体を、Al₂O₃等

7
と混合、粉碎し、この混合物の平均粒径を、混合前のA₁O₃等の平均粒径以下とすればよいことが実験的にわかった。すなわち、請求項9、請求項12及び請求項15の製造方法（第1の製造方法）を用いれば、微粒化により、仮焼成体とA₁O₃等との均一混合が図られて、混合焼結体の組成変動が低減されるので、サーミスタ素子の抵抗値のばらつきを低減できる。従って、より良好なセンサ温度精度（センサ毎の温度精度ばらつきの少ない）を可能とするワイドレンジ型サーミスタ素子を提供できる。

【0020】更に、混合焼結体からなるサーミスタ素子を用いた温度センサの検出温度精度の向上の面から、サーミスタ素子の製造方法について調査を進めた結果、仮焼成体自体の組成ばらつきが、結果的に混合焼結体の組成ばらつき（つまり、サーミスタ素子の抵抗値ばらつき）に影響することがわかった。ここで、仮焼成体自体の組成ばらつきの原因について検討した一例を、仮焼成体Y_{(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O₃}を用いる場合、すなわち(M₁M₂)O₃においてM₁=Y、M₂=Cr及びM_nの場合について述べる。

【0021】Y_{(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O₃}の調製は、例えば、次のように行う（図1参照）。M₁の原料であるY₂O₃（平均粒径約1μm）と、M₂の原料であるCr₂O₃（平均粒径約4μm）及びMn₂O₃（平均粒径約7μm）とを、Y:Cr:Mn=1:0.5:0.5のモル比で調合し、従来よりのボールミル等で混合・粉碎し、この混合物を1000°C以上で仮焼成して、Y_{(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O₃}を得る。

【0022】ここで、ボールミル等での混合・粉碎では、混合・粉碎後の平均粒径は約2μmが限界で、またCr₂O₃及びMn₂O₃の平均粒径はY₂O₃の平均粒径に比べて大きい。従って、Y₂O₃とCr₂O₃とMn₂O₃の混合物を仮焼成反応によって得られるY_{(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O₃}は、各々の原料のY₂O₃、Cr₂O₃、Mn₂O₃の粒径差により、Y:Cr:Mn=1:0.5:0.5からずれた組成物、例えば、Y:Cr:Mn=1:0.6:0.4組成物からY:Cr:Mn=1:0.4:0.6組成物まで種々の組成物を含む混合物となる。

【0023】これらY:Cr:Mn=1:0.6:0.4組成物からY:Cr:Mn=1:0.4:0.6組成物は、各々異なる抵抗値、抵抗温度係数（β値）を持つために素子ごとに抵抗が変動し、素子抵抗値のばらつきの原因となっている。また原料のY₂O₃、Cr₂O₃、Mn₂O₃の一部（組成比からずれたもの）が未反応物として残存する場合は、素子抵抗値のバラツキの原因にもなっている。

【0024】ここで、仮焼成体を得る第1の調製工程において、混合・粉碎条件について検討を行った結果、ボールミルよりも粉碎能力の高い、例えば媒体攪拌ミル等

によってM₂の原料をM₁の原料と共に混合・粉碎して、混合・粉碎後の原料混合物（混合粉碎物）の平均粒径を混合前のM₁の原料の平均粒径以下でかつ0.5μm以下となるように微粒化すれば上記不具合を抑制でき、実用レベルである温度精度±10°C以下となることが実験的にわかった。

【0025】請求項10、請求項13及び請求項16記載の製造方法（第2の製造方法）は上記知見に基づいてなされたものであり、M₁の原料とM₂の原料とを混合

10 ·粉碎する混合工程で、M₂の原料をM₁の原料と共に混合・粉碎して、この混合粉碎物の平均粒径を混合前のM₁の原料の平均粒径以下でかつ0.5μm以下とした後、仮焼成により仮焼成体を得て、A₁O₃等と混合後、所定形状に成形、焼成することを特徴としている。

【0026】それによって、M₁及びM₂の原料の均一微粒化により、仮焼成体組成の均一混合が図られるので、仮焼成体組成ばらつきの低減、及び原料未反応物の存在の抑制が実現でき、サーミスタ素子の抵抗値のばらつきを低減できる。従って、より良好なセンサ温度精度

20 を可能とするワイドレンジ型サーミスタ素子を提供できる。

【0027】また、請求項11、請求項14及び請求項17の発明は、請求項9、請求項12及び請求項15記載の製造方法（つまり、第1の製造方法）に、それぞれ、請求項10、請求項13及び請求項16記載の製造方法（つまり、第2の製造方法）を組み合わせたものであり、両製造方法の効果の組合せにより、より高いレベルでサーミスタ素子の抵抗値のばらつきを低減できる。

【0028】

30 【発明の実施の形態】（第1実施形態）本発明のペロブスカイト系材料組成物(M₁M₂)O₃において、例えば、M₁の元素は、周期律表の第2A族としては、Mg、Ca、Sr、Ba、第3A族としては、Laを除くY、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Yb、Sc等から選択できる。

【0029】また、例えばM₂の元素は、第2B族としてはZn、第3B族としては、Al、Ga、第4A族としては、Ti、Zr、Hf、第5A族としては、V、Nb、Ta、第6A族としてはCr、Mo、W、第7A族としては、Mn、Tc、Re、第8族としては、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Ptから選択できる。

【0030】ここで、混合焼結体(M₁M₂)O₃、A₁O₃、および(M₁M₂)O₃、Y₂O₃、A₁O₃の製造方法について述べる。その製造工程は、大きくは、仮焼成により仮焼成体((M₁M₂)O₃、又は(M₁M₂)O₃、Y₂O₃、又はY₂O₃とA₁O₃）を得る第1の調製工程と、得られた仮焼成体とA₁O₃等(A₁O₃、又はY₂O₃とA₁O₃）を調合して所定形状の混合焼結体とし、サーミスタ素子を得る第2の調製工程とに分かれ

る。

【0031】第1の調製工程では、M1及びM2の原料であるM1の酸化物(M_1O_x)やM2の酸化物(M_2O_x)等を調合して(調合1)、混合、粉碎(混合工程)した後、仮焼成(例えば $1000^{\circ}\text{C} \sim 1500^{\circ}\text{C}$ 程度)する(仮焼成工程)ことにより仮焼成体を得ることができる。そして、第2の調製工程では、得られた仮焼成体を、所望の抵抗値と抵抗温度係数となるように A_1, O_x 等と調合する(調合2)。調合2にて調合された混合物(仮焼成体と A_1, O_x 等との混合物)を粉碎し(粉碎工程)、Pt等のリード線を組み込み、所望の形状に金型等で成形(成形工程)して焼成(例えば $1400^{\circ}\text{C} \sim 1600^{\circ}\text{C}$ 程度)を行う(焼成工程)と、混合焼結体からなるサーミスタ素子が得られる。

【0032】なお、混合焼結体($M_1M_2O_x \cdot Y_2O_3 \cdot A_1O_x$)においてM1にYが含まれる場合には、上述のように、調合1にて予めM1の酸化物としての Y_2O_3 を加えて、同様に混合及び仮焼成の各工程を経て仮焼成体($M_1M_2O_x \cdot Y_2O_3 \cdot A_1O_x$)を得、その後、所望組成比の混合焼結体となるように、仮焼成体($M_1M_2O_x \cdot Y_2O_3 \cdot A_1O_x$)に適宜 A_1, O_x 等を混合して混合焼結体を得る。

【0033】ところで、上記の第2の調製工程においては、 CaO 、 CaCO_3 および CaSiO_3 のうち少なくとも1種と SiO_2 とを焼結助剤として、仮焼成体と A_1, O_x 等との混合物に添加すれば、焼結密度がより向上する。それによって、サーミスタ素子の抵抗値が安定したり、焼成温度の変動に対して抵抗値のばらつきが低減できる。

【0034】このようにして得られたサーミスタ素子は、ペロブスカイト系化合物である($M_1M_2O_x$)と A_1, O_x (または A_1, O_x と Y_2O_3)とが粒界を介して均一混合された混合焼結体となっている。得られたサーミスタ素子を一般的な温度センサアッシャーに組み込み温度センサとする。そして、温度センサを高温炉に入れ、室温(例えば 27°C)から 1000°C の温度範囲における抵抗値及び抵抗温度係数 β 、更に、室温~ 1000°C の熱履歴における抵抗変化率 ΔR の各特性を測定する。

【0035】ここで β は、 $\beta ({}^{\circ}\text{K}) = \ln (R/R_0) / (1/K - 1/K_0)$ で表される。なお、 \ln は自然対数、R及び R_0 は、各々大気中で室温(300°K)及び 1000°C (1273°K)におけるサーミスタ素子の抵抗値を示す。また、抵抗変化率 ΔR は、各温度センサにて、大気中 1100°C で100時間放置の高温耐久試験の温度センサの抵抗値変化について表すものであり、式 $\Delta R (\%) = (R' / R_0) \times 100 - 100$ で表される。なお、 R_0 は所定温度 t (例えば 500°C)における初期抵抗値、 R' は100時間放置後の所定温度 t における抵抗値を示す。

【0036】その結果、室温~ 1000°C の温度範囲において、 R_0 は $50\Omega \sim 100\text{k}\Omega$ であり、 β は $200^{\circ}\text{K} \sim 4000^{\circ}\text{K}$ に調整可能とでき、 ΔR も数%程度のレベルを安定して実現できることができた(図5等参照)。ここで、上記の R_0 範囲、 β 、 ΔR の各値をより確実に実現するには、 $a (M_1M_2O_x \cdot b A_1O_x)$ におけるモル分率 a 、 b が、 $0.05 \leq a < 1.0$ 、 $0 < b \leq 0.95$ 、 $a + b = 1$ の関係にあることが好ましい。また、よって、本実施形態によれば、室温~ 1000°C の高温域にわたって温度を検知可能で、室温~ 1000°C の熱履歴等においても抵抗値の変化が小さく安定した特性を持つワイドレンジ型サーミスタ素子を提供することができる。

【0037】また、温度抵抗係数 β は、従来のサーミスタ素子よりも小さい $2000 \sim 4000^{\circ}\text{K}$ に調整可能とできるため、温度変動に伴う抵抗値のばらつきを小さいものとすることができます。

(第2実施形態)本第2実施形態は、解決する手段の欄にて述べた第1の製造方法に係る混合焼結体の製造方法を提供するもので、上記第1実施形態と同様に第1及び第2の調製工程を有するが、次の様にしたことが特徴である。

【0038】すなわち、上記第2の調製工程中、調合された仮焼成体と A_1, O_x 等との混合物を粉碎する工程(粉碎工程)において、粉碎後におけるこの混合物の平均粒径を混合前の A_1, O_x 等の平均粒径以下とする。以下、この点について主として述べる。本第2実施形態の製造方法は、上記第1実施形態の製造方法によるサーミスタ素子を組み込んだ温度センサについてセンサの温度精度を調査したところ、センサ毎に温度精度がばらついていたという結果に基づいて見出された。ここで、温度精度の評価方法は、例えば、次のようにして行った。

【0039】作製した多数(例えば100台)の温度センサの抵抗値-温度データから、所定温度(例えば 500°C)の抵抗値の標準偏差 σ (シグマ)を算出し、標準偏差 σ の6倍を抵抗値のばらつき幅(両側)とし、この抵抗値ばらつき幅を温度換算した値を半分にした値Aとして、温度精度 $\pm A^{\circ}\text{C}$ と表記して評価する。その結果、センサ毎の温度精度 $\pm A^{\circ}\text{C}$ は、 $\pm 20 \sim 30^{\circ}\text{C}$ にばらついていることがわかった。

【0040】一方、サーミスタ材料をSEM、EPMA等により観察したところ、上記第1実施形態において、第1の調製工程にて得られる仮焼成体の平均粒径(例えば($M_1M_2O_x$)の場合、 $2 \sim 5 \mu\text{m}$)が、これと混合される A_1, O_x 等の平均粒径(例えば A_1, O_x の場合、 $0.6 \mu\text{m}$ 以下)よりも大きいため、両者が均一に混合せず混合焼結体の組成分布がばらつくことがわかった。

【0041】そこで、更に上記第1実施形態の第2の調製工程において、調合され、粉碎された後の混合物

(仮焼成体とAl₂O₃等との混合物)の平均粒径を種々変えてこの平均粒径と温度精度±A°Cとの関係を調査した。その結果、第2の調製工程の粉碎工程において、前記の混合物の平均粒径を、混合前のAl₂O₃等の平均粒径以下とすれば、温度精度±A°Cは、±10°C以下に低減できることがわかった(図7参照)。

【0042】ここで、平均粒径を微粒化するための粉碎手段としては、媒体攪拌ミル等を用いることができる。また、媒体攪拌ミルの粉碎媒体としてはZrO₂製のボール(例えばφ0.5mm)等を用いることができる。本第2実施形態によれば、第2の調製工程の粉碎工程において、仮焼成体とAl₂O₃等の微粒化により均一混合が図られて、混合焼結体の組成変動が低減されるので、サーミスタ素子の抵抗値のばらつきを低減できる。

【0043】従って、上記第1実施形態の効果に加えて、室温~1000°Cの温度域において、より良好なセンサ温度精度(センサ毎の温度精度ばらつきの少ない)を可能とするワイドレンジ型サーミスタ素子を提供できる。

(第3実施形態)本第3実施形態は、解決する手段の欄にて述べた第2の製造方法に係る混合焼結体の製造方法を提供するもので、上記第1実施形態と同様に第1及び第2の調製工程を有するが、次の様にしたことが特徴である。

【0044】すなわち、本実施形態では、上記第1の調製工程中、調合1にて調合されたM1の酸化物及びM2の酸化物等を混合、粉碎する工程(混合工程)において、M2の原料をM1の原料と共に混合・粉碎して、この混合粉碎物の平均粒径を混合前のM1の原料の平均粒径以下でかつ0.5μm以下とし、仮焼成により仮焼成体を得ることを特徴とする。

【0045】ここにおいて、上記混合、粉碎(混合工程)の粉碎は、上記第2実施形態にて述べた媒体攪拌ミル等により行うことができる。その後、第2の調製工程において、仮焼成体とAl₂O₃等とを調合し、粉碎して、Pt等のリード線を組み込み、所望の形状に金型等で成形して焼成を行うと、混合焼結体からなるサーミスタ素子が得られる。

【0046】本実施形態では、M1及びM2の原料の均一微粒化により組成の均一混合が図られるので、仮焼成体の組成ばらつきの低減、及び原料未反応物の存在の抑制が実現でき、サーミスタ素子の抵抗値のばらつきを低減できる。従って、上記第1実施形態の効果に加えて、室温~1000°Cの温度域において、より良好なセンサ温度精度(センサ毎の温度精度ばらつきの少ない)を可能とするワイドレンジ型サーミスタ素子を提供できる。

【0047】なお、第2の調製工程の粉碎工程における粉碎は、ボールミル等による粉碎でもよいが、第2実施形態と同様に媒体攪拌ミル等を用いたものとしてもよい。それによって、上記した本実施形態の効果に加え

て、粉碎工程の後工程の成形及び焼成工程において、仮焼成体とAl₂O₃等との均一混合が図られ混合焼結体の組成変動が低減されるという上記第2実施形態の効果が付与され、より高いレベルでサーミスタ素子の抵抗値のばらつきを低減できる。

【0048】また、第2及び第3実施形態のワイドレンジ型サーミスタ素子を用いた温度センサは、温度精度が±10°C以下に抑制されているので、高度な温度精度を要求されるマップ制御装置、例えば自動車の排気ガス用の酸素センサの温度モニタ等に用いて好適である。次に、上記各実施形態を以下に示す実施例1~実施例8と比較例1及び2とにより、更に詳述するが、上記各実施形態はこれら実施例に限定されるものではない。

【0049】

【実施例】(実施例1)本実施例1は、(M1M2)O₃において、M1としてY₂O₃、M2としてCr₂O₃およびMn₂O₃を選択したY₂(Cr₂O₃, Mn₂O₃)O₃とAl₂O₃、とから、Y₂(Cr₂O₃, Mn₂O₃)O₃・Al₂O₃の混合焼結体を得るものである。

20 【0050】本実施例1のサーミスタ素子の製造工程を図1に示す。この製造工程は、大きくは、図中の調合1からY₂(Cr₂O₃, Mn₂O₃)O₃を得る迄の第1の調製工程と、得られたY₂(Cr₂O₃, Mn₂O₃)O₃とAl₂O₃とを調合(調合2)してサーミスタ素子を得る迄第2の調製工程とに分かれる。第1の調製工程では、まず、いずれの純度も99.9%以上のY₂O₃とCr₂O₃とMn₂O₃を用意し、Y₂O₃:Cr₂O₃:Mn₂O₃のモル比が、2:1:1となるようにY₂O₃とCr₂O₃とMn₂O₃を秤量して、全量500gとする(調合1)。

30 【0051】この秤量物を混合するため、ボールミルとしてAl₂O₃、またはZrO₂製玉石φ1.5を2.5kg、φ2.0を2.5kg入れた樹脂製ボット(容量5リットル)を用い、このボットに、Y₂O₃とCr₂O₃とMn₂O₃の全量を入れ、純水1500ccを加えた後に、60rpmで6~12時間混合する(混合工程)。ここで、混合処理後の混合スラリーをレーザ式粒度計で評価した結果、平均粒径は1.7μmであった(図7参照)。

40 【0052】混合処理後に得られたY₂O₃、Cr₂O₃、Mn₂O₃の混合スラリーを磁器製の蒸発皿に移し、熱風乾燥機にて150°Cで12時間以上乾燥し、Y₂O₃とCr₂O₃とMn₂O₃との混合固体を得る。続いて、この混合固体をライカイ機で粗粉碎し、#30メッシュ篩いを通して、Y₂O₃、Cr₂O₃、Mn₂O₃との混合粉体を得る。

【0053】仮焼成工程では、この混合粉体を、99.3%Al₂O₃製ルツボに入れ、大気中で高温炉にて1100~1300°Cで1~2時間仮焼成し、Y₂(Cr₂O₃, Mn₂O₃)O₃を得る。仮焼成で塊状の固体となつたY₂(Cr₂O₃, Mn₂O₃)O₃をライカイ機で粗粉碎

し、#30メッシュ篩いを通し、粉体とする。このY_{(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃}は、単独でサーミスタ材料として用いた場合、低抵抗および1000～4000(°K)の低抵抗温度係数を示す。ワイドレンジ型サーミスタ材料としては、このY_{(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃}と、サーミスタの抵抗値を安定化する材料であるAl₂O₃を用いる。

【0054】第2の調製工程では、まず、所望の抵抗値と抵抗温度係数となるように、Y_{(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃}：Al₂O₃の調合モル比(モル分率)を、40：60となるように粉体とされたY_{(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃}と市販の粉体のAl₂O₃(純度99.9%以上、平均粒径0.6μm)とを秤量し全量500gとする。

【0055】ここで、Y_{(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃}とAl₂O₃のモル分率を各々a、b(a+b=1)とすれば、これらaおよびbは上記調合モル比と一致し、a=0.38、b=0.62となる。また、焼成時に1500～1650°Cの範囲で液相となるSiO₂、CaCO₃を焼結助剤として用い、前記のY_{(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃}とAl₂O₃の全量(500g)に対して、SiO₂は3重量%、CaCO₃は4.5重量%を添加する(調合2)。

【0056】続いて、粉碎工程(図中、混合・粉碎)では、上記のY_{(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃}とAl₂O₃とSiO₂とCaCO₃とを、ポールミルとしてのAl₂O₃またはZr₂O₅、製玉石φ15を2.5kg、φ20を2.5kg入れた樹脂製ボット(容量5リットル)に入れ、純水1500ccを加えた後に、60rpmで4時間以上混合、粉碎する。

【0057】また、上記の粉碎工程では、Y_{(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃}とAl₂O₃の固形分に対して、バインダーとしてポリビニルアルコール(PVA)をY_{(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃}とAl₂O₃との混合粉100g当たり1gを添加し、同時に混合、粉碎する。ここで、粉碎後の混合粉碎スラリーをレーザ式粒度計で評価した結果、平均粒径は2.5μmであった(図7参照)。

【0058】混合、粉碎後に得たY_{(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃}とAl₂O₃の混合粉碎スラリーをスプレードライヤで造粒、乾燥し、Y_{(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃}とAl₂O₃の混合粉体を得る。この混合粉体をサーミスタ原料とする。続いて、成形工程(金型成形)では、このサーミスタ原料を用いて、外径×長さがφ0.3mm×10.5mmで、材質がPt100(純白金)をリード線として、リード線をインサートして外径φ1.74mmの金型にて圧力約1000kgf/cm²で成形し、リード線が形成された外径φ1.75mmのサーミスタ素子の成形体を得る。

【0059】焼成工程では、サーミスタ素子の成形体を、Al₂O₃製波型セッタに並べ、大気中1400～1600°Cで1～2時間焼成し、混合焼結体aY_{(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃}・bAl₂O₃からなる外径φ1.60mmのサーミスタ素子を得る。図2に、得られたサーミスタ素子1を示す。平行な2本のリード線11、12の各端部が、外径φ1.60mmの円柱形の素子部13に埋設された形となっている。このサーミスタ素子1は、図3および図4に示す一般的な温度センサアッシャーに組み込み温度センサとする。

【0060】サーミスタ素子1は、図3に示すように、筒状の耐熱性の金属ケース2内に配置されている。また、図示しないが、リード線11、12は、金属パイプ3の内部を通る金属パイプのリード線31、32に接続されている。なお、図4に示すように、金属パイプ3の内部には、マグネシア粉体33が充填されており、金属パイプ3内のリード線31、32の絶縁性を確保している。以上のように、温度センサが構成されている。

【0061】なお、以下、本実施例および他の実施例2～実施例8、および比較例1、比較例2において、作製されるサーミスタ素子および温度センサは、図2ないし図4のものと同構造であり、説明を省略する。ただし、素子部13を構成する混合焼結体の材料組成は、各例におけるものとなっているのは勿論である。さらに、上記の第2の調製工程において、Y_{(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃}：Al₂O₃の調合モル比を、95：5および5：95となるように秤量し、以下、同様の手順にてサーミスタ素子を作製し、温度センサに組み込む。ここで、本実施例の各素子は、Y_{(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃}：Al₂O₃の調合モル比(a:bに一致)が、40:60、95:5、5:95の順に、素子番号1、素子番号2、素子番号3とする。

【0062】番号1～3の素子を組み込んだ温度センサを、高温炉に入れ、室温(27°C)から1000°Cまで、上記第1実施形態に記載のように、抵抗値の温度特性を評価した。評価結果を図5の表に示す。ここで、図5には、後述の実施例2～実施例4のサーミスタ素子の抵抗値温度特性の評価結果も示してある。先に結論を述べると、実施例1～実施例4は、それぞれ同じ混合焼結体を、異なる製法で製造したものであるが、図5からわかるように、異なる製法であっても、調合モル比a:b毎に同様の抵抗値温度特性が得られている。

【0063】図5に示すように、本実施例1のサーミスタ素子は、aY_{(CrMn)O₃}・bAl₂O₃のモル分率(a+b=1)が、0.05≤a<1.0、0<b≤0.95の範囲において、温度センサとして必要な50Ω～100kΩの低抵抗値であり、抵抗温度係数βについても、2000～4000(°K)を示し、抵抗値、抵抗温度係数を広い範囲で制御が可能である。それ故、室温から1000°Cの高温域にわたって温度を検知することができる。

【0064】また、高温耐久試験(抵抗変化率△R)の結果からも、抵抗値の変化の少ない安定した特性を持つ

ワイドレンジ型サーミスタ材料を提供することができる。従って、本実施例1のサーミスタ素子は本発明の目的を達成する。

(実施例2) 本実施例2では、 $Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ と Al_2O_3 の混合焼結体 ($M1 = Y, M2 = Cr, Mn$) を得るための原料として、まず、 $Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ を調製する。本実施例2のサーミスタ素子の製造工程を図6に示す。本例は上記第2の実施形態で述べた第1の製造方法に係る製造方法であり、第2の調整工程における粉碎工程をボールミルでなく媒体攪拌ミルにて行う。

【0065】出発原料の Y_2O_3 と Cr_2O_3 と Mn_2O_3 は、いずれも 99.9% の高純度な原料を用いる。なお、 Y_2O_3 と Cr_2O_3 と Mn_2O_3 の平均粒径は、それぞれ $1.0\mu m$ 、 $2.0 \sim 4.0\mu m$ 、 $7.0 \sim 15.0\mu m$ である。各原料の平均粒径は上述の実施例1及び後述の実施例3～実施例8、比較例1及び2においても同様のものとした。

【0066】第1の調製工程(図中、調合1から $Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ 迄)では、まず、 $Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ は、 Y_2O_3 と Cr_2O_3 と Mn_2O_3 とをモル比 ($Y : Cr : Mn$) が $2 : 1 : 1$ となるように、 Y_2O_3 を秤量し、全量 $500g$ とする(調合1)。この秤量物を混合するため、ボールミルとして Al_2O_3 又は ZrO_3 製玉石 $\phi 1.5$ を $2.5kg$ 、 $\phi 2.0$ を $2.5kg$ を入れた樹脂製ボット(容量5リットル)を用い、このボットに入れ、純水 $1500cc$ を加えた後、 $60 rpm$ で4時間混合する(混合工程)。ここで、混合処理後の混合スラリーをレーザ式粉度計で評価した結果、平均粒径は $1.7\mu m$ (ミクロンメータ) であった(図7参照)。これは、混合前の Y_2O_3 の平均粒径 $1.0\mu m$ よりも大きい。

【0067】混合処理後に得た Y_2O_3 と Cr_2O_3 と Mn_2O_3 の混合スラリーを磁器製蒸発皿に移し、熱風乾燥機にて $100 \sim 150^\circ C$ で $12 \sim 17$ 時間乾燥し、 Y_2O_3 と Cr_2O_3 と Mn_2O_3 の混合物を得る。 Y_2O_3 と Cr_2O_3 と Mn_2O_3 の混合固体をライカイ機で粗粉碎し、#30メッシュ篩いで通し、 Y_2O_3 と Cr_2O_3 と Mn_2O_3 の混合物粉体を得る。

【0068】仮焼成工程では、この Y_2O_3 と Cr_2O_3 と Mn_2O_3 の混合物粉体を、99.3% Al_2O_3 製ルツボに入れ、常圧空気(空気中)で高温炉にて $1100^\circ C$ で2時間熱処理し、 $Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ を得る。熱処理の塊状の固体となった $Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ は、ライカイ機で粗粉碎し、#30メッシュ篩いで通し、粉体とする。

【0069】本サーミスタ材料は、上記 $Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ と Al_2O_3 とを用いる。第2の調製工程(図中、調合2以降)では、まず、所望の抵抗値と抵抗温度係数となるように、 $Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$

、(平均粒径 $2 \sim 5\mu m$) と Al_2O_3 (平均粒径 $0.6\mu m$) とを調合モル比 ($Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3 : Al_2O_3$) が $40 : 60$ となるように $Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ と Al_2O_3 を秤量し合計 $2000g$ とする。

【0070】また、焼成時に $1500 \sim 1650^\circ C$ の範囲で液相となる SiO_2 、 $CaCO_3$ を焼結助剤として用い、前記 $Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ と Al_2O_3 合計 $2000g$ に対して、 SiO_2 は3重量%の $60g$ 、 $CaCO_3$ は4.5重量%の $90g$ を添加する(調合2)。従って、 $Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ と Y_2O_3 と SiO_2 と $CaCO_3$ とを合計した $2150g$ を粉碎原料とする。

【0071】次いで粉碎工程(図中、混合・粉碎)では、サーミスタ原料の微粒化を行うために、媒体攪拌ミルとしてバーレミル装置(アシザワ(株)製 RV1 V、有効容積: 1.0 リットル 実容量: 0.5 リットル)を使用する。このバーレミル装置による操作条件は、粉碎媒体としてジルコニア製ボール直径 $0.5mm$ を $3.0kg$ 使用し攪拌槽体積の80%をジルコニア製ボールで充填する。

【0072】操作条件は、周速 $12m/sec$ 、回転数 $3110 rpm$ とする。なお、粉碎原料 $2150g$ に対して分散媒に蒸留水を 4.5 リットル用い、同時にバインダーと離型剤と分散剤とを添加して10時間の混合・粉碎を行う。バインダーとしてはポリビニルアルコール(PVA)を粉碎原料 $100g$ 当り $1g$ 添加する。粉碎処理したサーミスタ材料の原料スラリーをレーザ式粉度計で評価した結果、平均粒径は $0.4\mu m$ であった(図7参照)。これは、混合前の Al_2O_3 の平均粒径 $0.6\mu m$ よりも小さい。

【0073】得られたサーミスタ材料の原料スラリーは、スプレードライヤで乾燥室入口温度 $200^\circ C$ 、出口温度 $120^\circ C$ の条件で造粒・乾燥する。得られたサーミスタ材料の造粒粉は平均粒径 $30\mu m$ の球状で、この造粒粉を用いてサーミスタ素子の成形を行う。成形工程は金型成形法で行い、オス金型に Pt100 ($\phi 0.3 \times 10.5$) をリード線として装填し、 $\phi 1.74$ のメス金型に造粒粉を入れ、圧力約 $1000kgf/cm^2$ で成形し、リード線が付与されたサーミスタ素子の成形体を得る。そして、焼成工程では、サーミスタ素子の成形体を、 Al_2O_3 製の波型セッタに置き、 $1500 \sim 1600^\circ C$ で $1 \sim 2$ 時間焼成し、サーミスタ素子を得る。

【0074】得られたサーミスタ素子及びこのサーミスタ素子を組み込んだ温度センサは、図2～図4に示すものと同一構造である。さらに、上記の第2の調製工程において、 $Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3 : Al_2O_3$ の調合モル比を、 $95 : 5$ および $5 : 95$ となるように秤量し、同様の手順にてサーミスタ素子を作製し、温度センサに組み込む。

【0075】ここで、本実施例2の各素子は、Y₂O₃、Mn₂O₃、Al₂O₃の調合モル比a:bが、40:60、95:5、5:95の順に、素子番号4、素子番号5、素子番号6とする。素子番号4~6のサーミスタ素子の温度センサにおける抵抗値温度特性を評価した結果を図5に示す。本実施例2のサーミスタ素子も、抵抗値温度特性に関して、実施例1と同様の効果を有するサーミスタ素子を提供できる。

【0076】また、本実施例2のサーミスタ素子について、上記第2実施形態にて述べた方法にて温度精度の評価を行った。その結果を図7に示す。ここで図7は、実施例1~実施例8のサーミスタ素子(a:b=40:60)について、上記第2実施形態にて述べた方法にて求めた温度精度(±Δ°C)を示す表である。なお、図7中、Y₂(Cr,Mn)O₃は、Y₂O₃、Mn₂O₃、Al₂O₃を表す。また、図中、粉碎時の原料成分は、第2の調製工程の粉碎工程における原料成分(本例では、Y₂O₃、Mn₂O₃、Al₂O₃とY₂O₃)を示す。また、混合後の平均粒径(μm)は、第1の調製工程の混合工程にて混合処理後の混合スラリーにおける平均粒径(本例では、上記1.7μm)を示し、粉碎後の平均粒径(μm)は、第2の調製工程の粉碎工程にて粉碎後の原料スラリーにおける平均粒径(本例では、上記0.4μm)を示す。他の実施例1及び実施例3~実施例8においても同様である。

【0077】本実施例2の素子番号4(a:b=40:60)のサーミスタ素子について、その温度精度は、従来法で製造した実施例1の素子番号(a:b=40:60)のサーミスタ素子(±23°C)に比べて、±10°Cと良好な値が得られた。

(実施例3) 本実施例3では、Y₂O₃とCr₂O₃とMn₂O₃とCaCO₃を原料に、Y₂O₃、Mn₂O₃、Al₂O₃の混合焼結体(M1=Y、M2=Cr、Mn)を得る。本実施例2のサーミスタ素子の製造工程を図8に示す。

【0078】本実施例は、上記第2及び第3実施形態にて述べた第1の製造方法と第2の製造方法を組み合わせたものである。本例では、第1の調製工程(図中、調合1からY₂O₃、Mn₂O₃、Al₂O₃の混合工程、及び第2の調製工程(図中、調合2以降)の粉碎工程において、共に媒体攪拌ミルを用いる。まず、いずれの純度も99.9%以上のY₂O₃とCr₂O₃とMn₂O₃とCaCO₃を用意する。調合1では、サーミスタ素子として所望の抵抗値と抵抗温度係数となるように、これら各成分を調合する。

【0079】調合は、上記実施例1と同様に、Y₂O₃:Cr₂O₃:Mn₂O₃のモル比が2:1:1となるように、Y₂O₃とCr₂O₃とMn₂O₃を秤量して全量2000gとする。さらにCaCO₃を36g添加し、Y₂O₃とCr₂O₃とMn₂O₃のとCaCO₃を合計した203

6gを混合原料とする(調合1)。次いで、混合工程では、原料を微粒化するために媒体攪拌ミルを用いる。本実施例の媒体攪拌ミルは、上記実施例2と同様のバーレミル装置を用い、混合条件も同様としている。

【0080】操作条件は、周速12m/sec、回転数3110rpmで行う。なお、粉碎原料2036gに対して分散媒に蒸留水を4.5リットル用い、同時に分散剤とバインダーを添加して10時間の混合、粉碎を行う。バインダーとしては、ポリビニルアルコール(PVA)を混合原料2036g当り20g添加する。上記混合工程にて、混合・粉碎処理したサーミスタ材料の原料スラリーをレーザ式粒度計で評価した結果、平均粒径は0.3μmであった(図7参照)。これは混合前のY₂O₃の平均粒径(1.0μm)よりも小さく且つ0.5μmより小さい。

【0081】得られた原料スラリーは、スプレードライヤで乾燥室入口温度200°C、出口温度120°Cの条件下乾燥する。得られたサーミスタ原料粒は平均粒径30μmの球状で、この原料粉を99.3%Al₂O₃、製ルツボに入れ、高温炉で大気中にて1100~1300°Cで1~2時間仮焼成し、Y₂O₃、Mn₂O₃、Al₂O₃を得る(仮焼成工程)。

【0082】仮焼成で塊状の固形となったY₂O₃、Mn₂O₃、Al₂O₃をライカイ機で粗粉碎し、#30メッシュ篩いで通し、Y₂O₃、Mn₂O₃、Al₂O₃の粉体を得る。次いで実施例1と同様に、調合2において、上記Y₂O₃、Mn₂O₃、Al₂O₃の粉体とAl₂O₃(平均粒径0.6μm)を用意する。Y₂O₃、Mn₂O₃、Al₂O₃との調合モル比は40:60とし、秤量して全量2000gとする。

【0083】粉碎工程では上記混合工程と同様にバーレミル装置を使用する。そして、調合2で用意された前駆体に、分散剤、バインダー、離型剤を添加し、混合・粉碎して微粒化する。このバーレミル装置による粉碎条件は、上記混合工程の条件と同じである。粉碎処理をしたサーミスタ材料の原料スラリーをレーザ式粒度計で評価した結果、平均粒径は0.3μmであった(図7参照)。これは、調合2にて調合(混合)する前のAl₂O₃の平均粒径0.6μmよりも小さい。

【0084】粉碎後に得たY₂O₃、Mn₂O₃、Al₂O₃のスラリーは、上記乾燥工程の条件同様に、スプレードライヤで造粒し、Y₂O₃、Mn₂O₃、Al₂O₃の造粒粉を得る。この造粒粉を用いてサーミスタ素子の成形を行う。成形工程は金型成形法で行い、オス金型にPt100(Φ0.3mm×10.5mm)をリード線として装填し、外径Φ1.89mmのメス金型にY₂O₃、Mn₂O₃、Al₂O₃の造粒粉を入れ、圧力約1000Kgf/cm²で成形し、リード線が付与されたサーミスタ素子の成形体を得る。

【0085】サーミスタ素子の成形体は、Al₂O₃、製波型セッタに並べ、大気中1400～1600°Cで1～2時間焼成し、外径φ1.60mmサーミスタ素子（混合焼結体）を得る。このサーミスタ素子を温度センサアッサーに組み込み、温度センサとする。これらサーミスタ素子及び温度センサの構造は、図2ないし図4のものと同構造である。

【0086】さらに、調合2で、Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃・Al₂O₃の調合モル比(a:b)が、95:5及び5:95となるように調製したサーミスタ原料で、同様にサーミスタ素子を製作し、温度センサに組み込んだ。本実施例3において、上記モル比a:bが、40:60、95:5、5:95の順に、素子番号7、素子番号8、素子番号9とし、それらの抵抗値温度特性の評価結果を図5に示した。本実施例3のサーミスタ素子も、抵抗値温度特性に関して、実施例1と同様の効果を有するサーミスタ素子を提供できる。

【0087】また、本実施例3の素子番号7(a:b=40:60)のサーミスタ素子について、上記第2実施形態にて述べた方法にて温度精度の評価を行った結果を図7に示す。本実施例による温度センサの温度精度は、従来法で製造した実施例1(±23°C)及び上記実施例2(±10°C)に比べて、±5°Cと良好な値が得られた。

【0088】(実施例4) 本実施例4は、Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃とAl₂O₃から、Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃・Al₂O₃の混合焼結体(M1=Y、M2=Cr、Mn)を得る。本実施例4のサーミスタ素子の製造工程を図9に示す。本実施例4は、上記第3実施形態にて述べた第2の製造方法に係るものである。本例では、第1の調製工程(図中、調合1からY(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃)の混合工程において媒体攪拌ミルを、及び第2の調製工程(図中、調合2以降)の粉碎工程においてボールミルを用いる。つまり、上記実施例3における粉碎工程で媒体攪拌ミルの代わりにボールミルを用いる。

【0089】本実施例の第1の調製工程は、上記実施例3と同様であり、説明を省略する。なお、本実施例4においても、調合1において、混合工程にて混合・粉碎処理したサーミスタ材料の原料スラリーをレーザ式粒度計で評価した結果、平均粒径は0.3μm(図7参照)であった。そして、第1の調製工程から、仮焼成されたY(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃の粉体を得る。

【0090】調合2では、サーミスタ素子として所望の抵抗値と抵抗温度係数とすべく、aY(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃・bAl₂O₃のaとbが、a:b=40:60となるように、Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃(粉体)とAl₂O₃(平均粒径0.6μm)とを秤量して全量2000gとする。次いで、粉碎工程では、調合2で秤量されたY(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃とAl₂O₃

との秤量物を混合・粉碎するために、ボールミル装置を使用する。このボールミル装置による粉碎条件としては、Al₂O₃、製玉砂φ15を10kg、φ20を10kgを入れた樹脂製ポット(容量20リットル)の中に、上記混合秤量物2000gを入れ、純水6000ccを加えた後、60rpmで6時間混合・粉碎する。

【0091】粉碎処理したサーミスタ材料の原料スラリーをレーザ式粒度計で評価した結果、平均粒径1.6μmであった(図7参照)。これは、調合2にて調合する前のAl₂O₃の平均粒径0.6μmよりも大きい。また、粉碎工程で、分散剤、バインダー、離型剤を添加し、同時に粉碎する。粉碎後に得たY(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃・Al₂O₃のスラリーは、実施例2と同様に、造粒、金型成形、焼成し、サーミスタ素子を得る。このサーミスタ素子は、実施例2と同様に、温度センサアッサーに組み込み、温度センサとする。これらサーミスタ素子及び温度センサの構造は、図2ないし図4のものと同構造である。

【0092】さらに、調合2で、Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃・Al₂O₃の調合モル比(a:b)が、95:5及び5:95となるように調製したサーミスタ原料で、同様にサーミスタ素子を製作し、温度センサに組み込んだ。本実施例4において、上記モル比a:bが、40:60、95:5、5:95の順に、素子番号10、素子番号11、素子番号12とし、それらの抵抗値温度特性の評価結果を図5に示した。本実施例4のサーミスタ素子も、抵抗値温度特性に関して、実施例1と同様の効果を有するサーミスタ素子を提供できる。

【0093】また、本実施例4の素子番号10(a:b=40:60)のサーミスタ素子について、上記第2実施形態にて述べた方法にて温度精度の評価を行った結果を図7に示す。本実施例による温度センサの温度精度は、従来法で製造した実施例1(±23°C)に比べて、±9°Cと良好な値が得られた。

(比較例1) 比較例1として、抵抗値を安定化するAl₂O₃及び(Y₂O₃+Al₂O₃)を用いないで、Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃を単独組成とするサーミスタ素子を用いる温度センサについて説明する。

【0094】上記実施例1と同じ製造方法により、Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃を得る。原料として調製したY(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃を用いて、温度センサとして評価した結果を図10の表に示す。抵抗値特性の評価方法は、実施例1と同様に行なった。図10から明らかなように、抵抗値を安定化するAl₂O₃を用いない場合には、1000°Cの高温域での抵抗値(40Ω)が低すぎるため温度を検出できない。また、高温耐久試験(抵抗変化率)の結果からも、抵抗変化率△Rが、±20%を越え、安定した抵抗値の温度特性を持つサーミスタ素子を提供することができない。

【0095】従って、本比較例1におけるY(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃とAl₂O₃

$Mn_{0.5}O$ 単独組成のサーミスタ素子は、本発明の目的とする温度センサの素子としては使用できない。

(比較例2) 比較例2として、抵抗値を安定化する Al_2O_3 及び $(Y_2O_3 + Al_2O_3)$ を用いないで、 $YTiO_3$ を単独組成とするサーミスタ素子を用いる温度センサについて説明する。温度センサとして評価した結果を図10の表に示す。抵抗値特性の評価方法は、実施例1と同様に行った。

【0096】図10から明らかなように、 $YTiO_3$ 単独組成のサーミスタ素子では、室温(27°C)の低温域での抵抗値が著しく高く、1000kΩより大となるため温度を検出できない。また、高温耐久試験の結果からも、抵抗変化率△Rが、±20%を越え、安定した抵抗値の温度特性を持つサーミスタ素子を提供することができない。

【0097】従って、 $YTiO_3$ 単独組成のサーミスタ素子は、本発明の目的とする温度センサの素子としては使用できない。ところで、以上のごとく、実施例1～実施例4を比較すると、いずれのサーミスタ素子も、本発明の目的である良好な抵抗値の温度特性を示すが、センサの温度精度においては、実施例2～実施例4すなわち上記第2及び第3実施形態にて示した製造方法が、従来製法よりも優れているといえる。

【0098】つまり、実施例2～実施例4記載の製造方法では、良好な抵抗値の温度特性を達成しつつ、サーミスタ材料の微粒化により組成の均一混合をはかり、混合焼結体($M1M2$) O_3 ・ Al_2O_3 の組成変動を低減することで、センサ毎の抵抗値のバラツキを低減できる。上記実施例1～4は混合焼結体 $(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ ・ Al_2O_3 を得るものであったが、以下に示す実施例5～8は混合焼結体 $(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ ・ Y_2O_3 ・ Al_2O_3 を得るものである。なお、混合工程及び粉碎工程におけるボールミル又は媒体攪拌ミルの適用について、実施例5、6、7、8は、それぞれ実施例1、2、3、4に対応している。

【0099】(実施例5) 本実施例5の製造工程を図11に示す。本例は、実施例1と同様に第1の調製工程(図中、調合1から $Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$)を行い、 $Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ の粉体を得、更に、 Y_2O_3 と Al_2O_3 を加えて第2の調整工程(図中、調合2以降)を行うものであり、混合工程及び粉碎工程共にボールミルを用いる。

【0100】調合2でサーミスタ素子として所望の抵抗値と抵抗温度係数となるように、 $aY(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ ・ $b(Al_2O_3 + Y_2O_3)$ の a と b が、 $a:b = 40:60$ で、且つ $Al_2O_3:Y_2O_3$ の比が、50:10となるように $Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ と Al_2O_3 と Y_2O_3 を秤量して全量2000gとする。

【0101】秤量した $Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ と Al_2O_3

と Y_2O_3 を、実施例1と同様に粉碎処理(粉碎工程)したサーミスタ材料の原料スラリーをレーザ式粒度計で評価した結果、平均粒径は2.3μmであった(図7参照)。これは、混合前の Y_2O_3 の平均粒径約1μm及び Al_2O_3 の平均粒径約0.6μmよりも大きい。

【0102】粉碎後に得た $Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ と Al_2O_3 と Y_2O_3 の混合粉碎スラリーをスプレードライヤで造粒し、 $Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ と Al_2O_3 と Y_2O_3 の混合造粒粉を得る。続いて、成形工程では、この混合造粒粉を用いて、外径・長さがΦ0.3mm×10.5mmで材質がPt100(純白金)をリード線として、リード線をインサートして外径Φ1.89mmの金型にて圧力約1000Kgf/cm²で成形し、リード線が形成された外径Φ1.89mmのサーミスタ素子の成形を得る。

【0103】そして、焼成工程にて、サーミスタ素子の成形体を Al_2O_3 製波型セッタに並べ、大気中1400～1600°Cで1～2時間焼成し、外径Φ1.60mmのサーミスタ素子を得る。このサーミスタ素子を実施例1と同様に、温度センサアッシャーに組み込み、温度センサとする。作製されたサーミスタ素子および温度センサは、図2ないし図4のものと同構造である。

【0104】さらに、上記の第2の調製工程において、 $aY(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ ・ $b(Al_2O_3 + Y_2O_3)$ の調合モル比 $a:b$ が、 $a:b = 95:5$ 及び $5:95$ (ここで、 $Al_2O_3:Y_2O_3$ の比は50:10)となるように秤量し、以下、同様の手順にてサーミスタ素子を作製し、温度センサに組み込んだ。ここで、本実施例の各素子は、調合モル比 $a:b$ が、40:60、95:5、5:95の順に、素子番号13、素子番号14、素子番号15とする。

【0105】番号13～15の素子を組み込んだ温度センサについて、実施例1と同様に抵抗値の温度特性を評価した。評価結果を図12の表に示す。ここで、図12には、後述の実施例6～実施例8のサーミスタ素子の抵抗値温度特性の評価結果も示してある。先に結論を述べると、実施例5～実施例8は、それぞれ同じ混合焼結体を、異なる製法で製造したものであるが、図12からわかるように、異なる製法であっても、調合モル比 $a:b$ 每に同様の抵抗値温度特性が得られている。

【0106】図12に示す様に、本実施例5のサーミスタ素子は、 $aY(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ ・ $b(Al_2O_3 + Y_2O_3)$ のモル分率($a+b=1$)が、 $0.05 \leq a < 1.0$ 、 $0 < b \leq 0.95$ の範囲において温度センサとして必要な50Ω～100kΩの低抵抗値であり、抵抗温度係数βについても、2000～4000(K)を示し、それ故、室温から1000°Cの高温域にわたって温度を検知できる。

【0107】また、高温耐久試験(抵抗変化率△R)の

結果からも、抵抗値の変化の少ない安定した特性を持つサーミスタ素子を提供することができる。従って、本例のサーミスタ素子は本発明の目的を達成する。また、本実施例5の素子番号13 (a : b = 40 : 60) のサーミスタ素子を用いた温度センサは、温度精度として±2°Cが得られた (図7参照)。

【0108】(実施例6) 本実施例6の製造工程を図13に示す。本例は、実施例2と同様にY_{(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O₃}の粉体を得、更に、Y₂O₃とAl₂O₃を加えて第2の調整工程 (図中、調合2以降) にて媒体攪拌ミルによる粉碎を行うものである。調合2でサーミスタ素子として所望の抵抗値と抵抗温度係数となるように、aY_{(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O₃} + b(Al₂O₃, Y₂O₃)のaとbが、a : b = 40 : 60 (Al₂O₃ : Y₂O₃ 比は50 : 10)となるように、Y_{(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O₃}とAl₂O₃とY₂O₃を秤量して全量2000gとする。

【0109】秤量したY_{(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O₃}とAl₂O₃とY₂O₃を、実施例2と同様に粉碎処理 (粉碎工程) したサーミスタ材料の原料スラリーをレーザ式粒度計で評価した結果、平均粒径は0.3μmであった (図7参照)。これは、混合前のY₂O₃の平均粒径約1μm及びAl₂O₃の平均粒径約0.6μmよりも小さい。

【0110】粉碎後に得たY_{(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O₃}とAl₂O₃とY₂O₃の混合粉碎スラリーを、上記実施例5と同様に処理し、混合造粒粉を得る。続いて、この混合造粒粉を用いて、上記実施例5と同様に成形工程、及び、焼成工程を行い、外径φ1.60mmのサーミスタ素子を得る。このサーミスタ素子を実施例1と同様に、温度センサアッサーに組み込み、温度センサとする。作製されたサーミスタ素子および温度センサは、図2ないし図4のものと同構造である。

【0111】さらに、上記の第2の調製工程において、aY_{(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O₃} + b(Al₂O₃, Y₂O₃)の調合モル比a : bが、a : b = 95 : 5及び5 : 95 (ここで、Al₂O₃ : Y₂O₃の比は50 : 10)となるように秤量し、以下、同様の手順にてサーミスタ素子を作製し、温度センサに組み込んだ。ここで、本実施例の各素子は、調合モル比a : bが、40 : 60、95 : 5、5 : 95の順に、素子番号16、素子番号17、素子番号18とする。

【0112】番号16～18の素子を組み込んだ温度センサについて、実施例1と同様に抵抗値の温度特性を評価した結果を図12の表に示す。本実施例6のサーミスタ素子も、抵抗値温度特性に関して、実施例5と同様の効果を有するサーミスタ素子を提供できる。また、本実施例6の素子番号16 (a : b = 40 : 60) のサーミスタ素子を用いた温度センサの温度精度は、従来法で製造した実施例5 (±22°C) に比べて、±9°Cと良好な

値が得られた (図7参照)。

【0113】(実施例7) 本実施例7の製造工程を図14に示す。本例は実施例3と同様に、第1の調製工程 (図中、調合1からY_{(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O₃})にて媒体攪拌ミルを用い、Y_{(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O₃}の粉体を得、更にY₂O₃とAl₂O₃を加えて第2の調整工程 (図中、調合2以降) にて媒体攪拌ミルによる粉碎を行うものである。

【0114】調合2では、サーミスタ素子として所望の抵抗値と抵抗温度係数となるように、aY_{(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O₃} + b(Al₂O₃, Y₂O₃)のaとbが、

10 a : b = 40 : 60 (Al₂O₃ : Y₂O₃ 比は50 : 10)となるように、Y_{(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O₃}とAl₂O₃とY₂O₃を秤量して全量2000gとする。

【0115】秤量したY_{(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O₃}とAl₂O₃とY₂O₃を、実施例3と同様に粉碎処理 (粉碎工程) したサーミスタ材料の原料スラリーをレーザ式粒度計で評価した結果、平均粒径は0.3μmであった (図7参照)。これは、混合前のY₂O₃の平均粒径約20μm及びAl₂O₃の平均粒径約0.6μmよりも小さい。

【0116】粉碎後に得たY_{(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O₃}とAl₂O₃とY₂O₃の混合粉碎スラリーを、上記実施例5と同様に処理し、混合造粒粉を得る。続いて、この混合造粒粉を用いて、上記実施例5と同様に成形工程、及び、焼成工程を行い、外径φ1.60mmのサーミスタ素子を得る。このサーミスタ素子を実施例1と同様に、温度センサアッサーに組み込み、温度センサとする。作製されたサーミスタ素子および温度センサは、図2ないし図4のものと同構造である。

【0117】さらに、上記の第2の調製工程において、aY_{(Cr_{0.5}, Mn_{0.5})O₃} + b(Al₂O₃, Y₂O₃)の調合モル比a : bが、a : b = 95 : 5及び5 : 95 (ここで、Al₂O₃ : Y₂O₃の比は50 : 10)となるように秤量し、以下、同様の手順にてサーミスタ素子を作製し、温度センサに組み込んだ。ここで、本実施例の各素子は、調合モル比a : bが、40 : 60、95 : 5、5 : 95の順に、素子番号19、素子番号20、素子番号21とする。

【0118】番号19～21の素子を組み込んだ温度センサについて、実施例1と同様に抵抗値の温度特性を評価した結果を図12の表に示す。本実施例7のサーミスタ素子も、抵抗値温度特性に関して、実施例5と同様の効果を有するサーミスタ素子を提供できる。また、本実施例7の素子番号19 (a : b = 40 : 60) のサーミスタ素子を用いた温度センサの温度精度は、実施例5 (±22°C) 及び実施例6に比べて、±5°Cと良好な値が得られた (図7参照)。

【0119】(実施例8) 本実施例8の製造工程を図15に示す。本例は、実施例4と同様に第1の調製工程

(図中、調合1から $Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$)を行って、 $Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ の粉体を得、更に、 Y_2O_3 と Al_2O_3 を加えて第2の調整工程(図中、調合2以降)を行うものであり、混合工程にてボールミル、粉碎工程にて媒体攪拌ミルを用いる。

【0120】調合2では、サーミスタ素子として所望の抵抗値と抵抗温度係数となるように、 $aY(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3 + b(Al_2O_3, Y_2O_3)$ のaとbが、 $a:b = 40:60$ ($Al_2O_3:Y_2O_3$ 比は50:10)となるように、 $Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ と Al_2O_3 と Y_2O_3 を秤量して全量2000gとする。

【0121】秤量した $Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ と Al_2O_3 と Y_2O_3 を、実施例4と同様に粉碎処理(粉碎工程)したサーミスタ材料の原料スラリーをレーザ式粒度計で評価した結果、平均粒径は1.5μmであった(図7参照)。これは、混合前の Y_2O_3 の平均粒径約1μm及び Al_2O_3 の平均粒径約0.6μmよりも大きい。

【0122】粉碎後に得た $Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ と Al_2O_3 と Y_2O_3 の混合粉碎スラリーを、上記実施例5と同様に処理し、混合造粒粉を得る。続いて、この混合造粒粉を用いて、上記実施例5と同様に成形工程、及び、焼成工程を行い、外径φ1.60mmのサーミスタ素子を得る。このサーミスタ素子を実施例1と同様に、温度センサアッシャーに組み込み、温度センサとする。作製されたサーミスタ素子および温度センサは、図2ないし図4のものと同構造である。

【0123】さらに、上記の第2の調製工程において、 $aY(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3 + b(Al_2O_3 + Y_2O_3)$ の調合モル比a:bが、 $a:b = 95:5$ 及び $5:95$ (ここで、 $Al_2O_3:Y_2O_3$ の比は50:10)となるように秤量し、以下、同様の手順にてサーミスタ素子を作製し、温度センサに組み込んだ。ここで、本実施例の各素子は、調合モル比a:bが、40:60、95:5、5:95の順に、素子番号22、素子番号23、素子番号24とする。

【0124】番号22～24の素子を組み込んだ温度センサについて、実施例1と同様に抵抗値の温度特性を評価した結果を図12の表に示す。本実施例8のサーミスタ素子も、抵抗値温度特性に関して、実施例5と同様の効果を有するサーミスタ素子を提供できる。また、本実施例8の素子番号22($a:b = 40:60$)のサーミスタ素子を用いた温度センサの温度精度は、実施例5($\pm 22^{\circ}\text{C}$)に比べて、 $\pm 9^{\circ}\text{C}$ と良好な値が得られた(図7参照)。

【0125】ところで、実施例5～実施例8を比較すると、いずれのサーミスタ素子も、本発明の目的である良好な抵抗値の温度特性を示すが、センサの温度精度においては、実施例6～実施例8すなわち上記第2及び第3実施形態にて示した製造方法が、従来製法よりも優れて

いるといえる。つまり、実施例6～実施例8記載の製造方法では、良好な抵抗値の温度特性を達成しつつ、サーミスタ材料の微粒化により組成の均一混合をはかり、混合焼結体($CrMn$) $O_3 \cdot Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ の組成変動を低減することで、センサ毎の抵抗値のバラツキを低減できる。

【0126】(他の変形例)なお、 Y_2O_3 等のイットリア化合物と、 Cr_2O_3 等のクロム化合物と、 Mn_2O_3 等のマンガン化合物と、 Al_2O_3 等のアルミニウム化合物から、上記実施例1～8のような $Y(CrMn)O_3$ と、 Al_2O_3 (または Al_2O_3 と Y_2O_3)の混合焼結体からなるワイドレンジ型サーミスタ素子を調製できることはいうまでもない。

【0127】また、上記の実施例1～8では、第1の調製工程において、仮焼成前の乾燥を熱風乾燥して混合固体をライカイ機で粗粉碎して仮焼成を行っているが、組成の均一性を図るために、混合工程でバインダーを添加し、スプレードライヤにより造粒、乾燥した混合粉を仮焼成を実施することによっても、ワイドレンジ型サーミスタ素子を提供することができる。

【0128】同様に、組成の均一性を図るために、サーミスタ素子の製造工程の仮焼成を2回以上実施することによってもワイドレンジ型サーミスタ素子を提供することができる。上記各実施例1～8では、リード線の線径、長さをφ0.3×10.5(mm)、材質をPt100(純白金)としていたが、温度センサの形状、寸法及び温度センサの使用環境条件に応じて、リード線の形状、線径、長さを任意に選択でき、リード線の材質はPt100(純白金)のみならず、サーミスタ素子の焼成温度に耐えうる融点を持ち、リード線としての導電性が得られる、例えばPt80Ir20(白金80%、イリジウム20%)等の高融点金属も使用できる。

【0129】さらに、リード線抜けを防止する目的で、断面形状を円形以外、例えば矩形、半円等の形状とすることも可能であり、リード線表面にローレット加工等で凹凸を付与し、サーミスタ素子のリード線として使用してもよい。また、上記各実施例1～8では、サーミスタ素子の成形方法としてリード線をインサートして、金型成形を行っているが、サーミスタ原料(粉体)を用いて円柱成形体を成形後に、リード線を付与するための穴を開け、リード線を装填して焼成することで、リード線を形成し、サーミスタ素子を得ることができる。

【0130】また、上記円柱成形体を焼成後にリード線を形成し、サーミスタ素子を得ることも可能である。また、サーミスタ素子の原料にバインダー、樹脂材料等を混合添加して、押し出し成形に好適な粘度、固さに調整し、押し出し成形により、リード線を付与するための穴が形成されたサーミスタ素子の成形体を得、リード線を装填して焼成することで、リード線を形成したサーミスタ素子を得ることができる。

【0131】また、サーミスタ素子の原料に、バインダー、樹脂材料等を混合添加して、シート成形に好適な粘度、固さに調整し、厚さ200μmのシート状のサーミスタシートを得る。このサーミスタシートを5枚積層し厚さを1mmとし、金型により外径がφ1.8mmリード線を付与するための穴を直径φ0.4mmで形成されたサーミスタ素子の成形体を得、リード線を装填して焼成することで、リード線を形成したサーミスタ素子の成形体を得ることができる。

【0132】なお、上記実施例5～実施例8において、調合1にてY₂O₃を多めに入れて仮焼成してY₂O₃が過剰の仮焼成体Y_{(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃}・Y₂O₃を作り、その後、調合2にて混合焼結体が所望の組成比となるように、Y₂O₃及びA₁O₃を加えるようにもよい。以上、本発明について述べてきたが、本発明のサーミスタ素子は、上記のごとく、低抵抗値及び低抵抗温度係数（例えば1000～4000（°K））を示す（M1M2）O₃と、サーミスタ素子の抵抗値を安定化する材料であるA₁O₃（またはY₂O₃とA₁O₃）との混合焼結体よりなるa（（M1M2）O₃）・b（Y₂O₃）、またはa（（M1M2）O₃）・b（Y₂O₃+A₁O₃）の一般式で示される材料である。

【0133】そのため、両者を適宜混合、焼成することにより、抵抗値及び抵抗温度係数を広い範囲で種々制御できるため、室温～1000°Cの広い温度域に渡って温度を検知可能で、室温～1000°Cの熱履歴等の信頼性の点からも抵抗値の変化がない安定した特性を持つサーミスタ材料を提供することができる（上記実施例1～8）。

【0134】また、本発明のサーミスタ素子の製造方法では、サーミスタ原料の微粒化により組成の均一混合を図り、組成変動を低減することで、サーミスタ素子の抵抗値のばらつきを低減し、室温～1000°Cにおいて温度精度が±10°C以下に向上し（従来製造方法では、±23°C程度）、温度センサの高精度化が可能となるサーミスタ素子を提供できる（実施例2～4及び実施例6～*

*8）。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1のサーミスタ素子の製造工程図である。

【図2】上記実施例1におけるサーミスタ素子の構成図である。

【図3】図2のサーミスタ素子を用いた温度センサの断面構成図である。

【図4】図3の温度センサの金属パイプの断面構成図である。

【図5】本発明の実施例1～実施例4のサーミスタ素子における抵抗値温度特性を示す図表である。

【図6】本発明の実施例2のサーミスタ素子の製造工程図である。

【図7】本発明の実施例1～実施例8のサーミスタ素子におけるセンサ温度精度を示す図表である。

【図8】本発明の実施例3のサーミスタ素子の製造工程図である。

【図9】本発明の実施例4のサーミスタ素子の製造工程図である。

【図10】本発明の比較例のサーミスタ素子の抵抗特性を示す図表である。

【図11】本発明の実施例5のサーミスタ素子の製造工程図である。

【図12】本発明の実施例5～実施例8のサーミスタ素子における抵抗値温度特性を示す図表である。

【図13】本発明の実施例6のサーミスタ素子の製造工程図である。

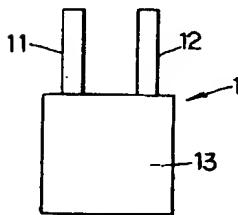
【図14】本発明の実施例7のサーミスタ素子の製造工程図である。

【図15】本発明の実施例8のサーミスタ素子の製造工程図である。

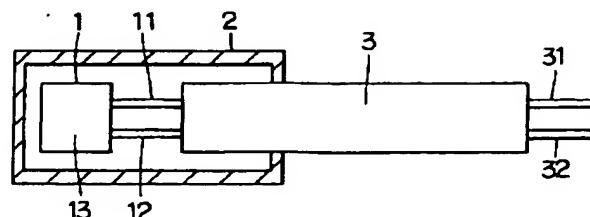
【符号の説明】

1…サーミスタ素子、2…金属ケース、3…金属パイプ、11、12…リード線、13…素子部、31、32…リード線、33…マグネシア粉体。

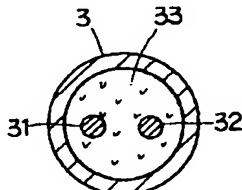
【図2】



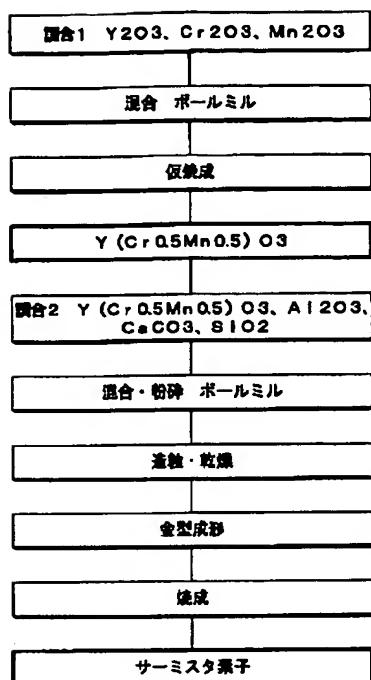
【図3】



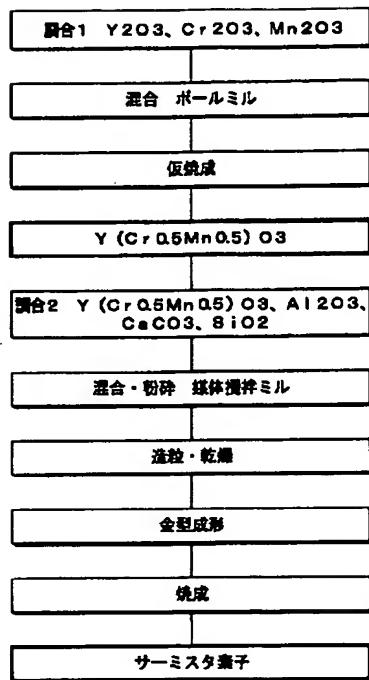
【図4】



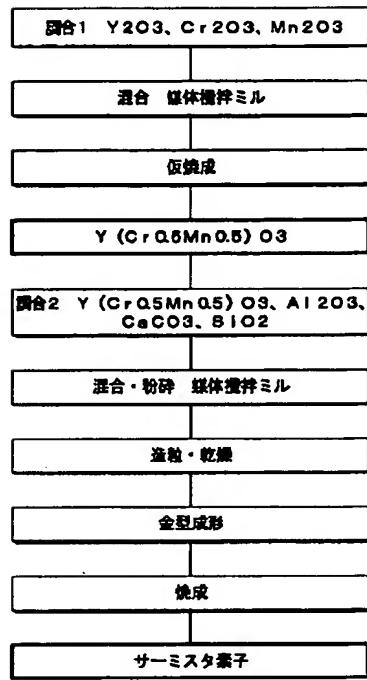
【図1】



【図6】



【図8】



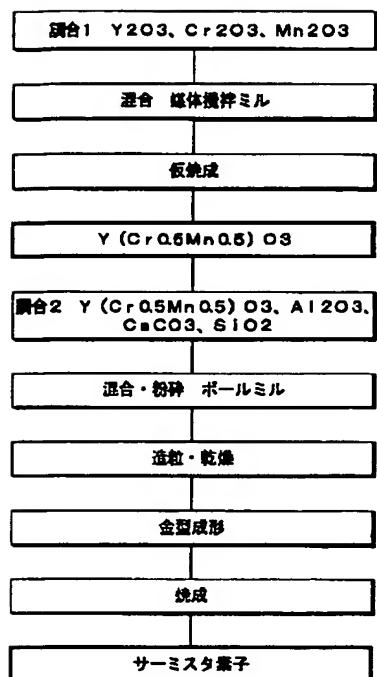
【図5】

素子番号	原料組成(モル%)		抵抗値 (KΩ)		抵抗温度係数 α (°K)	抵抗変化率 ΔR (%)
	Y (Cr 0.5Mn 0.5) O3	Al2O3	室温 (27°C)	1000°C		
7,4 7,10	40	60	50	0.7	2580	-50
2,5 6,11	95	5	30	0.05	2510	-50
3,6 9,12	5	95	100	0.1	2710	-60

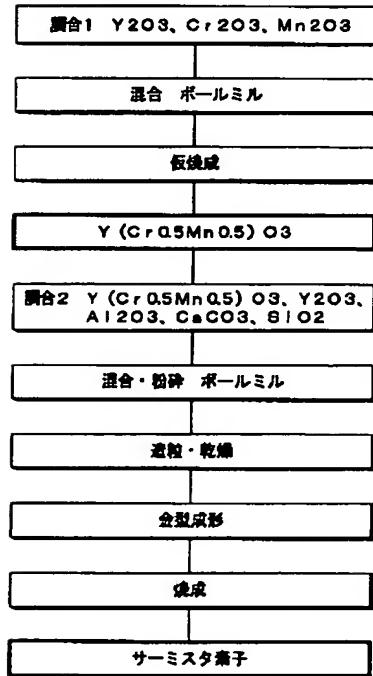
【図7】

	粉碎時の原料成分	混合後の平均粒径 (μm)	粉碎後の平均粒径 (μm)	温度精度 (°C)
実施例 1	Y (CrMn) O3, Al2O3	1.7	2.5	±23
実施例 2	Y (CrMn) O3, Al2O3	1.7	0.4	±10
実施例 3	Y (CrMn) O3, Al2O3	0.3	0.3	±5
実施例 4	Y (CrMn) O3, Al2O3	0.3	1.6	±9
実施例 5	Y (CrMn) O3, Al2O3, Y2O3	1.7	2.3	±22
実施例 6	Y (CrMn) O3, Al2O3, Y2O3	1.7	0.3	±9
実施例 7	Y (CrMn) O3, Al2O3, Y2O3	0.3	0.3	±5
実施例 8	Y (CrMn) O3, Al2O3, Y2O3	0.3	1.5	±9

【図9】



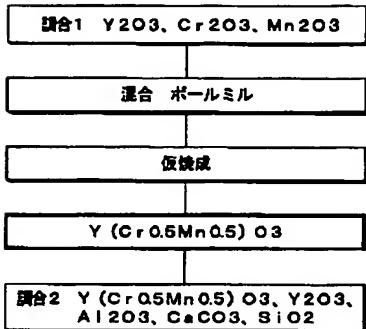
【図11】



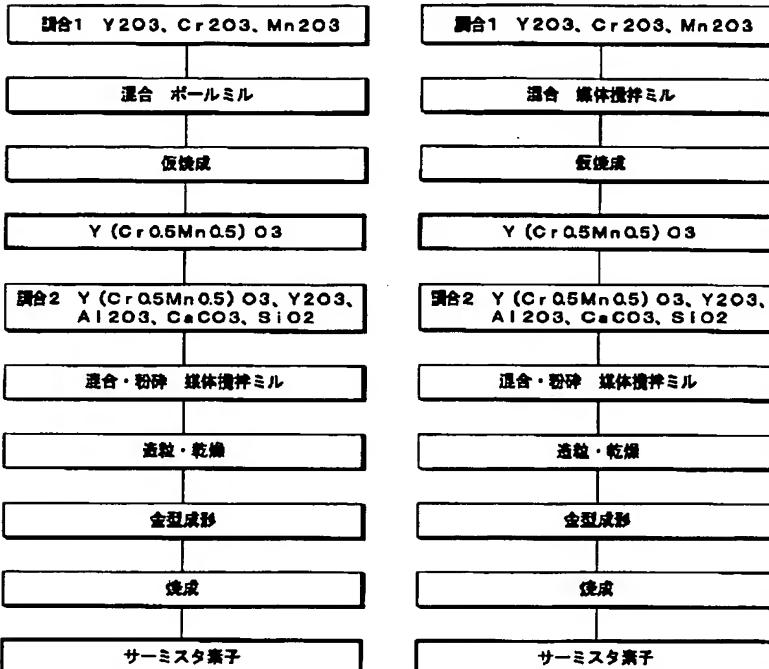
【図10】

素子部の組成	抵抗値 (KΩ)		抵抗温度係数 β (°K)	抵抗変化率 ΔR (%)	
	室温 (27°C)	1000°C			
$Y (Cr 0.5 Mn 0.5) O_3$	10	0.04	2170	-20.0	比較例1
$YTIO_3$	>1000	0.2	12200	-40.0	比較例2

【図13】



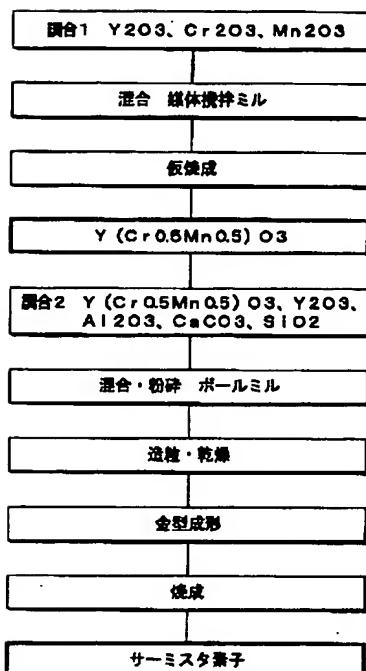
【図14】



【図12】

素子 番号	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度係数 β (°K)	抵抗変化率 ΔR (%)
	Y ₂ O ₃ (Cr0.5Mn0.5)O ₃	Al ₂ O ₃ +Y ₂ O ₃	高温(27°C)	1000°C		
13,16, 18,22	40	60	50	0.08	2530	-50
14,17, 20,23	95	5	30	0.05	2510	-50
15,18, 21,24	5	95	100	0.17	2500	-50

【図15】



フロントページの続き

(72)発明者 葛岡 韶

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内